

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

08-319327

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

C08F279/02
C08F236/04
// C08L 55/02

(21)Application number : 08-084463

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.1996

(72)Inventor : NAKAI YOSHIHIRO
II YASUAKI

(30)Priority

Priority number : 07 84618

Priority date : 17.03.1995

Priority country : JP

(54) RUBBERY POLYMER AND ABS-BASED RESIN USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ABS-based resin excellent in impact resistance, flowability, and appearance when molded.

CONSTITUTION: This ABS-based resin consisting of a graft copolymer is obtained by polymerization of 95-30 pts.wt. of a monomer mixture composed of a total of 100wt.% of 10-40wt.% of a vinyl cyanide-based monomer, 60-90wt.% of an aromatic vinyl-based monomer and 0-20wt.% of at least one kind of other vinyl-based monomer copolymerizable therewith, in the presence of 5-70 pts.wt. of a rubbery polymer ≥ 100000 in the weight-average molecular weight of the toluene solubles therein, 40wt.% in gel content and 15-50 in swelling degree. In this graft copolymer, the weight-average particle diameter and the graft rate of the rubbery polymer is 0.15-0.40 μ m and 15-100%, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3118409

[Date of registration]

06.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 1 9 3 2 7

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 279/02	M Q P		C 0 8 F 279/02	M Q P
236/04	M N Y	9166 - 4 J	236/04	M N Y
// C 0 8 L 55/02	L M G		C 0 8 L 55/02	L M G

審査請求 未請求 請求項の数 3

F D

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平8-84463

(22) 出願日 平成8年(1996)3月14日

(31) 優先権主張番号 特願平7-84618

(32) 優先日 平7(1995)3月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 中井 義博

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 井伊 康明

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 ゴム状重合体およびそれを用いた A B S 系樹脂

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、流動性および成形外観に優れた A B S 系樹脂の提供。

【解決手段】 トルエン可溶分の重量平均分子量が 1 0 0 , 0 0 0 以上、ゲル含有率が 4 0 重量%、膨潤度が 1 5 ~ 5 0 であるゴム状重合体 5 ~ 7 0 重量部の存在下に、シアン化ビニル系単量体 1 0 ~ 4 0 重量%、芳香族ビニル系単量体 6 0 ~ 9 0 重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも 1 種 0 ~ 2 0 重量% (合計 1 0 0 重量%) からなる単量体混合物 9 5 ~ 3 0 重量部を重合して得られるグラフト共重合体からなり、該グラフト共重合体における上記ゴム状重合体の重量平均粒子径が 0 . 1 5 ~ 0 . 4 0 μ m であり、グラフト率が 1 5 ~ 1 0 0 % である A B S 系樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族共役ジエン系単量体30～100重量部と、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体および不飽和カルボン酸エステル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の他の共重合可能な単量体70～0重量部（合計100重量部）を重合して得られるゴム状重合体であって、トルエン可溶分の重量平均分子量が100,000以上、ゲル含有率が40重量%以上、膨潤度が15～50であることを特徴とするゴム状重合体。

【請求項2】 請求項1記載のゴム状重合体5～70重量部の存在下に、シアン化ビニル系単量体10～40重量%、芳香族ビニル系単量体60～90重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも1種0～20重量%（合計100重量%）からなる単量体混合物95～30重量部を重合して得られるグラフト共重合体からなり、該グラフト共重合体における上記ゴム状重合体の重量平均粒子径が0.15～0.40 μ mであり、グラフト率が15～100%であることを特徴とするABS系樹脂。

【請求項3】 請求項1記載のゴム状重合体を肥大化した肥大化ゴム状重合体5～70重量部の存在下に、シアン化ビニル系単量体10～40重量%、芳香族ビニル系単量体60～90重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも1種0～20重量%（合計100重量%）からなる単量体混合物95～30重量部を重合して得られるグラフト共重合体からなり、該グラフト共重合体における上記肥大化ゴム状重合体の重量平均粒子径が0.15～0.40 μ mであり、グラフト率が15～100%であることを特徴とするABS系樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐衝撃性、流動性および成形外観（表面光沢）に優れたABS系樹脂を得るのに適したゴム状重合体およびそれを用いたABS系樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 ABS樹脂は、シアン化ビニル系単量体および芳香族ビニル系単量体、場合によっては他の共重合可能な単量体、例えば不飽和カルボン酸エステル系単量体からなる単量体混合物をゴム状重合体にグラフト重合してなる樹脂であり、その高い耐衝撃性、平滑な成形外観、良好な成形性等の多くの特徴を有することから広く使用されている。

【0003】 ABS樹脂の機械特性は、ゴム状重合体の性状、そのマトリクス樹脂中での分散粒子径や粒子径分布、ゴム状重合体へのグラフト共重合量やグラフト層の厚み等に依存することは一般的によく知られたことである。とりわけ、ABS樹脂の特徴である優れた耐衝撃性

は、これらの因子により大きく変動する性質であり、優れた耐衝撃性を有するABS樹脂を得るにはこれら因子を適切に設定することが重要である。

【0004】 かかる観点から、従来よりABS樹脂原料に供する適正なゴム状重合体に関して種々検討がなされており、これらの知見に基づき開発されたABS樹脂は広く工業材料として用いられるに至っている。

【0005】 最近では、樹脂成形品の大形化、薄肉化、形状の複雑化のために、ABS系樹脂に対する要求は厳しくなっており、これら樹脂組成物に対して、耐衝撃性、流動性、剛性、外観等の諸物性について改善がなされてきている。

【0006】 しかし、用途によってはさらに厳しいバランスを要求されるものがあり、これらに対しては未だ満足のいく物性が得られていないのが現状である。すなわち、耐衝撃性を改良する目的でゴム状重合体の含有率を上げると、樹脂の流動性、外観、硬度、弾性率、耐熱性が低下し、バランスをとるのに限界がでてきている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる状況に鑑み、耐衝撃性、流動性および成形外観（表面光沢）に優れたABS系樹脂を提供することを目的として、鋭意検討を進めた結果、その改良方法の一つとして、ゴム状重合体のトルエン可溶分の分子量に着目し、この分子量がABS系樹脂の耐衝撃性に大きく影響していることを見出し、本発明に到達した。

【0008】 すなわち、本発明は、脂肪族共役ジエン系単量体30～100重量部と、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体および不飽和カルボン酸エステル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の他の共重合可能な単量体70～0重量部（合計100重量部）を重合して得られるゴム状重合体であって、トルエン可溶分の重量平均分子量が100,000以上、ゲル含有率が40重量%以上、膨潤度が15～50であることを特徴とするゴム状重合体、および該ゴム状重合体5～70重量部の存在下に、シアン化ビニル系単量体10～40重量%、芳香族ビニル系単量体60～90重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも1種0～20重量%（合計100重量%）からなる単量体混合物95～30重量部を重合して得られるグラフト共重合体からなり、該グラフト共重合体における上記ゴム状重合体の重量平均粒子径が0.15～0.40 μ mであり、グラフト率が15～100%であることを特徴とするABS系樹脂、ならびに上記のゴム状重合体を肥大化した肥大化ゴム状重合体5～70重量部の存在下に、シアン化ビニル系単量体10～40重量%、芳香族ビニル系単量体60～90重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも1種0～20重量%（合計100重量%）からなる単量体混合物95～30重量部を重合して得られるグラフト共重合体

からなり、該グラフト共重合体における上記肥大化ゴム状重合体の重量平均粒子径が0.15~0.40 μ mであり、グラフト率が15~100%であることを特徴とするABS系樹脂。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム状重合体を製造するのに用いられる単量体としては、脂肪族共役ジエン系単量体単独、もしくは該脂肪族共役ジエン系単量体とシアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体および不飽和カルボン酸エステル系単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の他の共重合可能な単量体との混合物が挙げられる。

【0010】脂肪族共役ジエン系単量体の例としては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられ、耐衝撃性の面から1,3-ブタジエンの使用が好ましい。

【0011】脂肪族共役ジエン系単量体と共重合可能な他の単量体の例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の不飽和カルボン酸エステル等が挙げられる。

【0012】ゴム状重合体を得るのに使用される脂肪族共役ジエン系単量体と、共重合可能な他の単量体との使用割合は、脂肪族共役ジエン系単量体30~100重量部に対し、共重合可能な他の単量体70~0重量部（合計100重量部）の範囲である。脂肪族共役ジエン系単量体の使用量が30重量部未満の場合には、得られるABS系樹脂の耐衝撃性が低下するようになる。

【0013】このゴム状重合体は、チーグラ系の触媒を用いて溶液重合し、これを乳化剤と水でホモジナイズして乳化分散したものや、乳化重合により得られるものを用いてもよく、その製造方法は限定されない。ゴム状重合体の分散粒子径や分子量、ゲル含有率、膨潤度の制*

$$\text{ゲル含有率 (\%)} = [M_2 / M_0] \times 100$$

【0020】

$$\text{膨潤度} = [(M_1 - M_2) / M_2]$$

【0021】ただし、上記式(I)および(II)中、M₀は乾燥ゴム状重合体の重量、M₁は100メッシュの金網上に残った不溶分の膨潤重量、M₂は不溶分の乾燥後の重量を表わす。

【0022】ゴム状重合体のゲル含有率および膨潤度の調整は、公知の方法が利用でき、例えば、ジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルアジペート等の架橋性単量体の使用、重合温度の調節、開始剤濃度の調節、重合転化率の調節、メルカプタン類等の連鎖移動剤の使用等によって

*御の容易さ、高性能なABS系樹脂を製造するための自由度の大きさから、乳化重合が最適である。

【0014】本発明のゴム状重合体は、トルエン可溶分の重量平均分子量が100,000以上であることが必要であり、さらに好ましくは130,000以上であることが必要である。トルエン可溶分の重量平均分子量が100,000未満では得られるABS系樹脂の耐衝撃性が低下するようになる。

【0015】トルエン可溶分の分子量を調節する方法としては、いかなる方法であっても構わないが、重合開始剤の種類および量、重合温度、メルカプタン類等の連鎖移動剤の種類および量等を目的に応じて変更することにより達成できる。

【0016】なお、本発明でいうトルエン可溶分の重量平均分子量とは、乾燥したゴム状重合体0.5gをトルエン60mlに30℃で48時間浸漬させた後、100メッシュ金網で不溶分を除去し、トルエン溶液を乾固させた試料をテトラヒドロフランに溶解し（試料濃度2.4mg/ml）、GPC（株）島津製作所、LC-6A）のポリスチレン換算により求められる値をいう。

【0017】また、本発明のゴム状重合体は、ゲル含有率が40重量%以上、好ましくは60重量%以上であり、さらに膨潤度が15~50、好ましくは20~40であることが必要である。ゲル含有率が40重量%未満では、得られるABS系樹脂の耐衝撃性および光沢が低下するようになる。さらに膨潤度が15未満では得られるABS系樹脂の耐衝撃性が低下し、また、50を越える場合には得られるABS系樹脂の曲げ弾性率が低下し、光沢も悪くなる。

【0018】なお、本発明でいうゲル含有率および膨潤度とは、乾燥したゴム状重合体0.5gをトルエン60mlに30℃で48時間浸漬させた後、100メッシュの金網で濾別し、メッシュ上の不溶分およびその乾燥後の重量を測定し、下記の式(I)および(II)で求めた値をいう。

【0019】

(I)

(II)

行うことができる。

【0023】次に、本発明のABS系樹脂は、上記のゴム状重合体に単量体混合物を重合すること、あるいは上記ゴム状重合体を下記に示すような方法で肥大化した肥大化ゴム状重合体に単量体混合物を重合することにより得られるグラフト共重合体から構成されるが、本発明においては、グラフト共重合体におけるゴム状重合体の重量平均粒子径が0.15~0.40 μ m、好ましくは0.20~0.35 μ mの範囲にあることが重要である。グラフト共重合体における重量平均粒子径が0.1

5 μm 未満では、得られるABS系樹脂の耐衝撃性、成形性（流動性）が劣り、一方、0.40 μm を越える場合には、成形性は良好となるが、耐衝撃性および成形外観（表面光沢）が悪くなる。

【0024】なお、ゴム状重合体の分散粒子径の分布には特に制限はなく、分散粒子径の異なるゴム状重合体を2種以上併用してもよい。

【0025】ゴム状重合体の粒子径の調節は、重合によって行うことも可能であるが、次の方法、例えば、ゴム状重合体の重合中のアグロメーションによる肥大化、0.1 μm 以下の比較的小さなゴム状重合体を予め製造し、これを酸や塩、攪拌等による剪断応力によって肥大化する方法、酸基を含有する共重合体ラテックスをゴム状重合体ラテックスに添加する方法等が利用できる。

【0026】本発明のABS系樹脂を構成するグラフト共重合体は、公知のグラフト重合によって製造することが可能である。グラフト重合の方法としては、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合、あるいはこれら二種以上の組み合わせが使用できるが、ゴム状重合体が乳化重合で容易に製造されることから、乳化重合が最適である。例えば、乳化重合で得られた前記ゴム状重合体に単量体混合物を添加し、公知の方法でグラフト重合される。

【0027】グラフト重合に使用される単量体混合物は、シアン化ビニル系単量体10～40重量%、芳香族ビニル系単量体60～90重量%およびこれらと共重合可能な少なくとも1種の他のビニル系単量体0～20重量%からなる単量体混合物（合計100重量%）である。

【0028】グラフト重合に用いられるシアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が使用できるが、ABS系樹脂の原料としてはアクリロニトリルが好適である。

【0029】シアン化ビニル系単量体の使用量は、グラフト重合される単量体混合物中、10～40重量%、好ましくは15～35重量%である。10重量%未満では得られるABS系樹脂の耐衝撃性が低く、また40重量%を越える場合には得られるABS系樹脂の流動性が低下する。

【0030】グラフト重合に用いられる芳香族ビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等のビニルトルエン類、p-クロルスチレン等のハロゲン化スチレン類、p-tert-ブチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルナフタレン類等が使用でき、ABS系樹脂の原料としてはスチレンまたは α -メチルスチレンが好ましい。これら、芳香族ビニル系単量体は、1種でまたは2種以上を併用することができる。

【0031】芳香族ビニル系単量体の使用量は、グラフトされる単量体混合物中、60～90重量%、好ましく

は65～85重量%である。60重量%未満では樹脂の流動性が低下し、また、90重量%を越えると樹脂の耐衝撃性が低下する。

【0032】グラフト重合に用いられる共重合可能な他のビニル系単量体としては、不飽和カルボン酸エステル系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物および不飽和ジカルボン酸イミド化合物等が挙げられ、これらは1種、または2種以上を併用して使用することができる。

【0033】グラフト重合に用いることのできる不飽和カルボン酸エステル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。これらの不飽和カルボン酸エステル系単量体は、1種で、または2種以上を併用することができる。

【0034】また、グラフト重合に用いることのできる不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。好ましくは無水マレイン酸である。

【0035】さらに、グラフト重合に用いることのできる不飽和ジカルボン酸のイミド化合物としては、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。好ましくはN-フェニルマレイミドである。

【0036】これらの他の共重合可能な単量体の使用量は、グラフト重合に用いられる単量体混合物中、0～20重量%の範囲であり、その使用量が20重量%を越えると樹脂の耐衝撃性が低下する。

【0037】なお、本発明においては、さらに必要に応じてグリシジルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等の他の単量体を20重量%以下、好ましくは15重量%以下の量を単量体混合物中に併用することも可能である。

【0038】ゴム状重合体にグラフトさせる単量体混合物の割合は、ゴム状重合体5～70重量部に対して、単量体混合物95～30重量部、好ましくはゴム状重合体10～70重量部に対して、単量体混合物90～30重量部（合計100重量部）の範囲である。ゴム状重合体の量が5重量部未満では得られるABS系樹脂の耐衝撃性が低下するようになり、また、70重量部を越える場合にはゴム状重合体へのグラフト率が低くなり、得られるABS系樹脂中へのゴム状重合体の量を多くしても耐衝撃性および光沢が低下するようになる。

【0039】ゴム状重合体に単量体混合物をグラフト重合させる場合、単量体混合物を一度に加えても、また分割添加や連続的に滴下してもよく、特にその添加方法に

は制限はない。

【0040】この乳化グラフト重合に際しては、通常公知の乳化剤、触媒および開始剤が使用され、その種類や添加量、添加方法については特に限定されない。

【0041】この様にして得られたグラフト共重合体は、通常のラテックスからのポリマー回収方法である酸または塩による凝固、乾燥工程により粉末状の固体として回収される。

【0042】本発明のグラフト共重合体におけるグラフト率は15～100%の範囲にあることが重要であり、*10

$$\text{グラフト率 (\%)} = [(S_2 - S_1) / S_1] \times 100 \quad (\text{III})$$

【0045】ただし、上記式(III)中、 S_1 はグラフト共重合体中のゴム状重合体の重量、 S_2 はアセトン不溶分の重量を表わす。

【0046】本発明によって得られるグラフト共重合体は、ABS系樹脂として、もちろん単独でも使用することができるが、目的に応じて他の熱可塑性樹脂と配合して使用することも可能である。他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-スチレン-マレイミド系化合物三元共重合体、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド等が挙げられる。

【0047】ABS系樹脂と上記の熱可塑性樹脂との配合割合は、特に限定されないが、ABS系樹脂5～100重量部に対し、熱可塑性樹脂95～0重量部(合計100重量部)の範囲であり、熱可塑性樹脂の配合量が95重量部を越えると樹脂組成物中のゴム状重合体の含有量が少なくなり、得られる樹脂の耐衝撃性が低下する。

【0048】また、本発明のABS系樹脂は、通常使用される各種安定剤や可塑剤、滑剤、金属石鹸、帯電防止剤等を添加することができ、これらの混合にはヘンシェルミキサーやバンバリーミキサー、押出機、加熱ロール等の装置が用いられ、また、さらに射出成形や押出成形等様々な成形方法で有用な成形品を得ることができる。

【0049】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。なお、以下の例中の%および部数は明記しない限りは重量部基準とする。また、以下の実施例および比較例中での、各種物性の測定は以下の方法により測定した。

【0050】(1) ゴム状重合体の重量平均粒子径
透過型電子顕微鏡を用いて、重量平均粒子径を求めた。

【0051】(2) トルエン可溶分の重量平均分子量
上記した方法で測定した。

【0052】(3) ゲル含有率

*好ましくは20～80%である。グラフト率が15%未満では得られるABS系樹脂の耐衝撃性および外観が悪くなり、一方、グラフト率が100%を越えると得られるABS系樹脂の流動性が低下する。

【0043】なお本発明でいうグラフト率とは、乾燥した粉末状のグラフト共重合体2.5gをアセトン60mlに入れ、55℃で3時間加熱した後、不溶分を遠心分離機で分離し、これを乾燥して不溶分の重量を測定し、下記の式(III)で求めた値をいう。

【0044】

上記した方法で測定した。

【0053】(4) 膨潤度

上記した方法で測定した。

【0054】(5) グラフト率

上記した方法で測定した。

【0055】(6) アイゾット衝撃強度; ASTM D 256に準拠して測定した。

【0056】(7) メルトフローレート; JIS K 7210に従い、温度200℃、荷重5kgの条件で測定し、10分間あたりの流出量をg数で表示した。

【0057】(8) 曲げ弾性率; ASTM D 790に準拠して測定した。

【0058】(9) 表面光沢; ASTM D 523に準拠して測定した。

【0059】【実施例1】

(1) ゴム状重合体ラテックス(A-1)の製造

10リットルのステンレス製オートクレーブに、脱イオン水(以後、単に水と略称する。)2300部、ロジン酸カリウム16.0部、オレイン酸カリウム16.0部、水酸化ナトリウム1.0部、芒硝8.0部およびt-ブチルメチルカプタン4.8部を仕込み、窒素置換した後、1,3-ブタジエン2000部を仕込み、60℃に昇温した。次いで、過硫酸カリウム4.8部を水100部に溶解した水溶液を圧入して重合を開始した。重合中、重合温度を65℃にコントロールして、12時間重合させた後内圧が4.5kg/cm²(ゲージ圧)となった時点で未反応のブタジエンを回収した。その後内温を80℃にして1時間保持しゴム状重合体ラテックス(A-1)を得た。重量平均粒子径は0.08μm、固形分は41.0%、重合転化率は81.2%であった。また、トルエン可溶分の重量平均分子量は157,000、ゲル含有率は75%、膨潤度は41であった。

【0060】(2) 酸基含有共重合体ラテックス(B-1)の製造

5リットルのガラス製反応器に、水3000部、オレイン酸カリウム30部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム15部およびナトリウムホルムアルデヒド・スルホキシレート4.5部を仕込み、60℃に昇温し、その時点から、アクリル酸n-ブチル1275部、メタクリル

酸 2.25 部およびクメンハイドロパーオキシド 6.0 部からなる混合物を 120 分かけて連続的に滴下した後、さらに 2 時間熟成を行い、重合転化率が 98% で、重量平均粒子径が $0.08 \mu\text{m}$ の酸基含有共重合体ラテックス (B-1) を得た。

【0061】(3) ゴム状重合体ラテックス (A-2) の製造

5 リットルのガラス製反応器に、上記のゴム状重合体ラテックス (A-1) 2489 部 (ゴム状重合体として 1000 部) を入れ、次いで、攪拌下で上記の酸基含有共重合体ラテックス (B-1) 61 部 (固形分として 20 部) を添加した後、引続き 30 分間攪拌し、重量平均粒子径が $0.28 \mu\text{m}$ 、固形分が 40.7% の肥大化されたゴム状重合体ラテックス (A-2) を得た。

【0062】(4) グラフト共重合体 (C-1) の製造
5 リットルのガラス製反応器に、水 1500 部、上記のゴム状重合体ラテックス (A-2) 2500 部 (ゴム状重合体として 1000 部)、デキストローズ 6.0 部、ピロリン酸ナトリウム 1.0 部および硫酸第一鉄七水塩 0.1 部を仕込み、窒素置換した後 60℃ に昇温し、アクリロニトリル 300 部、スチレン 700 部、 α -ブタジエン 12.0 部およびクメンハイドロパーオキシド 3.0 部からなる単量体混合物を 200 分かけて滴下し、その間、内温が 65℃ になる様にコントロールした。

【0063】滴下終了後、クメンハイドロパーオキシド 1.2 部を添加し、さらに 70℃ で 1 時間保持し、老化防止剤 (川口化学工業 (株) 製、アンテージ W-400) 10 部を添加した後、冷却した。このグラフト共重合体ラテックス (C-1) を 5% 硫酸水溶液で凝固し、洗浄、乾燥して乳白色粉末のグラフト共重合体 (C-1) 1930 部を得た。重合転化率は 97% で、グラフト率は 46% であった。

【0064】次いで、このグラフト共重合体 (C-1) 37 部と、AS 樹脂 (アクリロニトリル (AN) - スチレン (ST) 共重合体、AN/ST 重量比 = 30/70、メルトフローレート $3.6 \text{ g}/10 \text{ 分}$) 63 部とを 200℃ にて二軸押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形にて各試験片を作成して、物性を評価した。得られた結果を表 1 に示す。

【0065】【実施例 2】

(1) ゴム状重合体ラテックス (A-3) の製造

10 リットルのステンレス製オートクレーブに、水 2300 部、オレイン酸カリウム 40 部、炭酸水素ナトリウム 8.0 部およびナトリウムホルムアルデヒド・スルホキシレート (ロングリット) 3.2 部を仕込み、窒素置換した後、1,3-ブタジエン 1440 部、スチレン 160 部、 α -ブタジエン 2.4 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド 3.2 部を仕込んだ。次いで、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム

0.072 部および硫酸第一鉄七水塩 0.025 部を水 100 部に溶解した水溶液を内温 5℃ で添加して、重合を開始した。18 時間重合させた後反応器内の圧力が $0.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下 (ゲージ圧) になった時点で、未反応のブタジエンを除去し、ゴム状重合体ラテックス (A-3) を得た。重量平均粒子径は $0.07 \mu\text{m}$ 、固形分は 39.2%、重合転化率は 94.6% であった。また、トルエン可溶分の重量平均分子量は 593,000、ゲル含有率は 82%、膨潤度は 28 であった。

【0066】(2) ゴム状重合体ラテックス (A-4) の製造

実施例 1 (3) に記載のゴム状重合体ラテックス (A-2) の製造において、使用するゴム状重合体ラテックス (A-1) を上記のゴム状重合体ラテックス (A-3) に変更した他は実施例 1 (3) と同様にして、重量平均粒子径が $0.27 \mu\text{m}$ 、固形分が 39.0% である肥大化されたゴム状重合体ラテックス (A-4) を得た。

【0067】(3) グラフト共重合体 (C-2) の製造
実施例 1 (4) に記載のグラフト共重合体 (C-1) の製造において、使用するゴム状重合体ラテックス (A-2) を上記のゴム状重合体ラテックス (A-4) に変更した他は実施例 1 (4) と同様にして、グラフト共重合体 (C-2) を得た。重合転化率は 96% で、グラフト率は 48% であった。

【0068】次いで、このグラフト共重合体 (C-2) 37 部と、実施例 1 の AS 樹脂 63 部とを実施例 1 と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表 1 に示す。

【0069】【実施例 3】

(1) ゴム状重合体ラテックス (A-5) の製造

10 リットルのステンレス製オートクレーブに、水 3900 部、水酸化ナトリウム 0.2 部、高級脂肪酸ナトリウム 40 部、デキストローズ 4.0 部および無水硫酸ナトリウム 4.0 部を仕込み、窒素置換した後、1,3-ブタジエン 2000 部、 α -ブタジエン 2.0 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド 4.0 部からなる単量体混合物のうち、まずその 670 部を仕込んだ後昇温し、内温 35℃ でピロリン酸ナトリウム 6.0 部および硫酸第一鉄七水塩 0.04 部を水 100 部に溶解した水溶液を圧入し、重合を開始した。反応を開始して 1 時間後から、残りの単量体混合物 1336 部を約 6 時間かけて滴下し、その間反応器の内温を 40℃ にコントロールした。16 時間重合させた後、内圧が $0.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ (ゲージ圧) 以下になったところで、未反応のブタジエンを除去し、ゴム状重合体ラテックス (A-5) を得た。重量平均粒子径は $0.10 \mu\text{m}$ 、固形分は 33.5%、重合転化率は 98.6% であった。また、トルエン可溶分の重量平均分子量は 272,000、ゲル含有率は 92%、膨潤度は 19 で

あった。

【0070】(2) ゴム状重合体ラテックス(A-6)の製造

5リットルのガラス製反応器に、上記のゴム状重合体ラテックス(A-5) 3100部(ゴム状重合体として1000部)およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.0g部を仕込み、これに5%リン酸水溶液800部を3分かけて滴下し、滴下終了後すぐに10%水酸化ナトリウム水溶液200部を添加し、固形分が26.4%、重量平均粒子径が0.26 μ mである肥大化された

10 ゴム状重合体ラテックス(A-6)を得た。
【0071】(3) グラフト共重合体(C-3)の製造
実施例1(4)に記載のグラフト共重合体(C-1)の製造において、使用するゴム状重合体ラテックス(A-2)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-6)に変更した他は実施例1(4)と同様にして、グラフト共重合体(C-3)を得た。重合転化率は95%で、グラフト率は42%であった。

【0072】次いで、このグラフト共重合体(C-3) 37部と、実施例1のAS樹脂63部とを実施例1と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形機にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表1に示す。

【0073】【実施例4】

(1) ゴム状重合体(A-7)の製造

実施例3(1)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-5)の製造において、1,3-ブタジエンの使用量2000部を、1,3-ブタジエン1000部とアクリル酸n-ブチル1000部とに変更した他は実施例3(1)と同様にして重合を行い(ただし、重合時間は14時間) 30 ゴム状重合体ラテックス(A-7)を得た。重量平均粒子径は0.08 μ m、固形分は33.1%、重合転化率は96.9%であった。また、トルエン可溶分の重量平均分子量は298,000、ゲル含有率は92%、膨潤度は19であった。

【0074】(2) ゴム状重合体ラテックス(A-8)の製造

実施例1(3)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-2)の製造において用いるゴム状重合体ラテックス(A-1) 2489部を、上記のゴム状重合体ラテックス(A-7) 3050部に変更した他は実施例1(3)と同様にして固形分が33.0%、重量平均粒子径が0.27 μ mである肥大化されたゴム状重合体ラテックス(A-8)を得た。

【0075】(3) グラフト共重合体(C-4)の製造
実施例1(4)に記載のグラフト共重合体(C-1)の製造において、使用するゴム状重合体ラテックス(C-2)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-8)に変更した他は実施例1(4)と同様にして、グラフト共重合体(C-4)を得た。重合転化率は98%で、グラフト

率は39%であった。

【0076】次いで、このグラフト共重合体(C-4) 37部と、実施例1のAS樹脂63部とを実施例1と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形機にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表1に示す。

【0077】【実施例5】

(1) 酸基含有共重合体ラテックス(B-2)の製造
5リットルのガラス製反応器に、水3000部、オレイン酸カリウム25部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム38部およびナトリウムホルムアルデヒド・スルホキシレート4.5部を仕込み、60℃に昇温し、その時点から、アクリル酸n-ブチル1328部、メタクリル酸173部およびクメンハイドロパーオキシド8.0部からなる混合物を120分かけて連続的に滴下した後、さらに2時間熟成を行い、重合転化率が99%で、重量平均粒子径が0.05 μ mである酸基含有共重合体ラテックス(B-2)を得た。

【0078】(2) 酸基含有共重合体ラテックス(B-3)の製造

5リットルのガラス製反応器に、水3000部、オレイン酸カリウム35部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム38部およびナトリウムホルムアルデヒド・スルホキシレート4.5部を仕込み、60℃に昇温し、その時点から、アクリル酸n-ブチル1260部、メタクリル酸240部およびクメンハイドロパーオキシド8.0部からなる混合物を120分かけて連続的に滴下した後、さらに2時間熟成を行い、重合転化率が98%で、重量平均粒子径が0.10 μ mである酸基含有共重合体ラテックス(B-3)を得た。

【0079】(3) ゴム状重合体ラテックス(A-9)の製造

実施例1(3)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-2)の製造において、酸基含有共重合体ラテックス(B-1)の使用量61部を上記の酸基含有共重合体ラテックス(B-2) 40.6部と上記の酸基含有共重合体ラテックス(B-3) 20.4部とに変更した他は実施例1(3)と同様にして、固形分が40%、重量平均粒子径が0.35 μ mと0.21 μ m二分散物からなる肥大化されたゴム状重合体ラテックス(A-9)を得た。

【0080】(4) グラフト共重合体(C-5)の製造
実施例1(4)に記載のグラフト共重合体(C-1)の製造において、使用するゴム状重合体ラテックス(A-2)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-9)に変更した他は実施例1(4)と同様にして、グラフト共重合体(C-5)を得た。重合転化率は98%で、グラフト率は48%であった。

【0081】次いで、このグラフト共重合体(C-5) 37部と、実施例1のAS樹脂63部とを実施例1と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形

形機にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表1に示す。

【0082】【実施例6】

(1) ゴム状共重合体ラテックス(A-10)の製造
10リットルのステンレス製オートクレーブに、水300部、ロジン酸カリウム40部、水酸化カリウム2.0部、芒硝6.0部、t-ドデシルメルカプタン4.0部、過硫酸カリウム6.0部および1,3-ブタジエン2000部を仕込み、50℃で重合を開始した。さらに重合転化率に応じて反応温度を上げ、最終的には70℃で、75時間重合を行い、未反応のブタジエンを除去してゴム状重合体ラテックス(A-10)を得た。固形分は37.5%、重合転化率は87.9%、重量平均粒子径は0.28μmであった。またトルエン可溶分の分子量は218,000、ゲル含有率は82%、膨潤度は23であった。

【0083】(2) グラフト共重合体(C-6)の製造
実施例1(4)に記載のグラフト共重合体(C-1)の製造において、使用するゴム状重合体ラテックス(A-2)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-10)に変更した他は実施例1(4)と同様にして、グラフト共重合体(C-6)を得た。重合転化率は97%で、グラフト率は41%であった。

【0084】次いで、このグラフト共重合体(C-6)37部と、実施例1のAS樹脂63部とを実施例1と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形機にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表1に示す。

【0085】【比較例1】

(1) ゴム状重合体ラテックス(A-11)の製造
実施例1(1)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-1)の製造において、t-ドデシルメルカプタン量を4.8部から9.6部に変更した他は実施例1(1)と同様にして重合を行い(ただし、重合時間は14時間)、ゴム状重合体ラテックス(A-11)を得た。重量平均粒子径は0.08μm、固形分は40.7%、重合転化率は80.3であった。またトルエン可溶分の分子量は87,000、ゲル含有率は70%、膨潤度は41であった。

【0086】(2) ゴム状重合体ラテックス(A-12)の製造
実施例1(3)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-2)の製造において、ゴム状重合体ラテックス(A-1)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-11)に変更した他は実施例1(3)と同様にして固形分が40.5%、重量平均粒子径が0.29μmである肥大化されたゴム状重合体ラテックス(A-12)を得た。

【0087】(3) グラフト共重合体(C-7)の製造
実施例1(4)に記載のグラフト共重合体(C-1)の製造において、ゴム状重合体ラテックス(A-2)を上

記のゴム状重合体ラテックス(A-12)に変更した他は実施例1(4)と同様にして、グラフト共重合体(C-7)を得た。重合転化率は96%で、グラフト率は45%であった。

【0088】次いで、このグラフト共重合体(C-7)37部と、実施例1のAS樹脂63部とを実施例1と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形機にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表2に示す。

10 【0089】【比較例2】

(1) ゴム状重合体ラテックス(A-13)の製造
実施例1(1)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-1)の製造において、重合終了時間を10時間にした他は実施例1(1)と同様にして重合を行い、ゴム状重合体ラテックス(A-13)を得た。固形分は35.5%、重合転化率は63.9%、重量平均粒子径は0.07μmであった。また、トルエン可溶分の重量平均分子量は159,000、ゲル含有率は35%、膨潤度は64であった。

20 【0090】(2) ゴム状重合体ラテックス(A-14)の製造

実施例1(3)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-2)の製造において、ゴム状重合体ラテックス(A-1)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-13)に変更した他は実施例1(3)と同様にして重合を行い、固形分が63.7%、重量平均粒子径が0.29μmである肥大化されたゴム状重合体ラテックス(A-14)を得た。

【0091】(3) グラフト共重合体(C-8)の製造
30 実施例1(4)に記載のグラフト共重合体(C-1)の製造において、ゴム状重合体ラテックス(A-2)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-14)に変更した他は実施例1(4)と同様にして、グラフト共重合体(C-8)を得た。重合転化率は97%で、グラフト率は47%であった。

【0092】次いで、このグラフト共重合体(C-8)37部と、実施例1のAS樹脂63部とを実施例1と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形機にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表2に示す。

【0093】【比較例3】

(1) ゴム状重合体ラテックス(A-15)の製造
実施例1(1)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-1)の製造において、1,3-ブタジエンの使用量を2000部から1600部に変更し、重合終了時間を18時間とした他は実施例1(1)と同様にして重合を行い、ゴム状重合体ラテックス(A-15)を得た。固形分は40.1%、重合転化率は98.3%、重量平均粒子径は0.08μmであった。また、トルエン可溶分の重量平均分子量は159,000、ゲル含有率は94

％、膨潤度は12であった。

【0094】(2) ゴム状重合体ラテックス(A-16)の製造

実施例1(3)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-2)の製造において、ゴム状重合体ラテックス(A-1)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-15)に変更した他は実施例1(3)と同様にして、固形分が39.9％、重量平均粒子径が0.29 μ mである肥大化されたゴム状重合体ラテックス(A-16)を得た。

【0095】(3) グラフト共重合体(C-9)の製造
実施例1(4)に記載のグラフト共重合体(C-1)の製造において、ゴム状重合体ラテックス(A-2)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-16)に変更した他は実施例1(4)と同様にして、グラフト共重合体(C-9)を得た。重合転化率は97％で、グラフト率は41％であった。

【0096】次いで、このグラフト共重合体(C-9)37部と、実施例1のAS樹脂63部とを実施例1と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形機にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表2に示す。

【0097】[比較例4]

(1) ゴム状重合体ラテックス(A-17)の製造
実施例1(1)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-1)の製造において、ヒードデシルメルカプタンの使用量を無添加に変更した他は実施例1(1)と同様にして重合を行い(重合時間12時間)、ゴム状重合体ラテックス(A-17)を得た。重量平均粒子径は0.07 μ m、固形分は41.0％、重合転化率は81.3％であった。また、トルエン可溶分の重量平均分子量は123,000、ゲル含有率は98％、膨潤度は10であった。

【0098】(2) ゴム状重合体ラテックス(A-18)の製造

実施例1(3)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-2)の製造において、ゴム状重合体ラテックス(A-1)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-17)に変更した他は実施例1(3)と同様にして、固形分が40.8％、重量平均粒子径が0.25 μ mである肥大化されたゴム状重合体ラテックス(A-18)を得た。

【0099】(3) グラフト共重合体(C-10)の製造

実施例1(4)に記載のグラフト共重合体(C-1)の製造において、ゴム状重合体ラテックス(A-2)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-18)に変更した他は実施例1(4)と同様にして、グラフト共重合体(C-10)を得た。重合転化率は96％で、グラフト率は38％であった。

【0100】次に、このグラフト共重合体(C-10)37部と、実施例1のAS樹脂63部とを実施例1と同

様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形機にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表2に示す。

【0101】[比較例5]

(1) グラフト共重合体(C-11)の製造

実施例1(4)に記載のグラフト共重合体(C-1)の製造において、ゴム状重合体ラテックス(A-2)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-1)に変更した他は実施例1(4)と同様にして、グラフト共重合体(C-11)を得た。重合転化率は98％で、グラフト率は54％であった。

【0102】次に、このグラフト共重合体(C-11)37部と、実施例1のAS樹脂63部とを実施例1と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形機にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表2に示す。

【0103】[比較例6]

(1) 酸基含有共重合体ラテックス(B-4)の製造
5リットルのガラス製反応器に、水3000部、オレイン酸カリウム33部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム32部およびナトリウムホルムアルデヒド・スルホキシレート4.5部を仕込み、60℃に昇温し、その時点から、アクリル酸n-ブチル1150部、メタクリル酸350部およびクメンハイドロパーオキシド6.0部からなる混合物を120分かけて連続的に滴下した後、さらに2時間熟成を行い、重合転化率が98％で、重量平均粒子径が0.15 μ mである酸基含有共重合体ラテックス(B-4)を得た。

【0104】(2) ゴム状重合体ラテックス(A-19)の製造

実施例1(3)に記載のゴム状重合体ラテックス(A-2)の製造において、使用する酸基含有重合体ラテックス(B-1)を上記の酸基含有共重合体ラテックス(B-4)に変更した他は実施例1(3)と同様に行い、固形分が40.7％、重量平均粒子径が0.52 μ mである肥大化されたゴム状重合体ラテックス(A-19)を得た。

【0105】(3) グラフト共重合体(C-12)の製造

実施例1(4)に記載のグラフト共重合体(C-1)の製造において、ゴム状重合体ラテックス(A-2)を上記のゴム状重合体ラテックス(A-19)に変更した他は実施例1(4)と同様にして、グラフト共重合体(C-12)を得た。重合転化率は96％で、グラフト率は37％であった。

【0106】次に、このグラフト共重合体(C-12)37部と、実施例1のAS樹脂63部とを実施例1と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形機にて各試験片を作成して物性を評価した。その結果を表2に示す。

【0107】【比較例7】比較例1のグラフト共重合体(C-7)50部と、実施例1のAS樹脂50部とを実施例1と同様に押出機を用いて配合し、ペレットとした後、射出成形機にて各試験片を作成して物性を評価し *

*た。その結果を表2に示す。

【0108】

【表1】

	種 類	グラフト共重合体					評 価 結 果			
		ゴ ム 状 重 合 体			グラフト率 (%)	グラフト共重合体における重量 平均粒子径 (μm)	アイゾット 衝撃強度 ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	メルト フロー レート ($\text{g}/10\text{分}$)	曲 げ 弾性率 (kg/cm^2)	表 面 光 沢 (%)
		アセトン可溶分 重量平均分子量	ゲル含有率 (%)	膨潤度						
実施例1	C-1	157,000	75	41	46	0.28	43	2.0	23,000	97
実施例2	C-2	593,000	82	28	48	0.27	52	2.0	22,500	96
実施例3	C-3	272,000	92	19	42	0.26	47	2.2	23,000	97
実施例4	C-4	298,000	87	23	39	0.27	42	2.3	22,000	95
実施例5	C-5	157,000	75	41	48	0.29 [*]	44	2.1	22,500	95
実施例6	C-6	218,000	82	28	41	0.28	45	2.3	22,500	96

* 0.21 μm と0.35 μm との二分散物

【0109】

※ ※【表2】

	種 類	グラフト共重合体					評 価 結 果			
		ゴ ム 状 重 合 体			グラフト率 (%)	グラフト共重合体における重量 平均粒子径 (μm)	アイゾット 衝撃強度 ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	メルト フロー レート ($\text{g}/10\text{分}$)	曲 げ 弾性率 (kg/cm^2)	表 面 光 沢 (%)
		アセトン可溶分 重量平均分子量	ゲル含有率 (%)	膨潤度						
比較例1	C-7	87,000	70	41	45	0.29	29	2.1	22,500	94
比較例2	C-8	159,000	35	64	47	0.29	27	1.9	19,000	78
比較例3	C-9	159,000	94	12	41	0.29	24	2.3	23,000	97
比較例4	C-10	123,000	98	10	38	0.25	19	2.0	23,000	96
比較例5	C-11	157,000	75	41	54	0.08	7	0.9	25,000	98
比較例6	C-12	157,000	75	41	37	0.52	9	2.6	20,500	52
比較例7	C-7	87,000	70	41	45	0.29	46	1.3	18,500	89

【0110】表1および表2に示す結果から明らかなように、本発明で規定する諸構成要件を充足しないABS系樹脂はいずれかの特性、特に成形品の耐衝撃性において劣る。これに対し、本発明によるABS系樹脂は、特に成形品の耐衝撃性、表面光沢および流動性においてバランスがとれて優れていることが判る。

【0111】

【発明の効果】本発明のABS系樹脂組成物は、射出成形、押出成形などの成形方法により種々の形状の成形品とすることができ、耐衝撃性、流動性および成形外観（表面光沢）がともに優れているので、電気、電子部品、自動車、家庭用品、その他工業用材料として有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.